

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 454 066 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **91106535.7**(51) Int. Cl.⁵: **C08G 18/40, C08G 18/78,
B32B 17/10**(22) Anmeldetag: **23.04.91**(30) Priorität: **23.04.90 DE 4012898
02.05.90 DE 4014144**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.10.91 Patentblatt 91/44(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR LI LU NL SE(71) Anmelder: **FLACHGLAS
AKTIENGESELLSCHAFT
Otto-Seeling-Promenade 10-14
W-8510 Fürth(DE)**(72) Erfinder: **Marquardt Reinhold, Dr. Dipl.- Ch.
Robert-Schmidt Str. 39
W-4650 Gelsenkirchen(DE)**(74) Vertreter: **Neidl-Stippler, Cornelia, Dr.
Rauchstrasse 2
W-8000 München 80(DE)**(54) **Giessmasse auf Polyurethanbasis zur Herstellung von Verbundglasscheiben.**

(57) Die Erfindung betrifft eine Gießmasse auf Polyurethanbasis, herstellbar durch Umsetzen einer Kombination von:

- 50 bis 65 Gew.% eines difunktionellen Polyetherdiols mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1200;
- 5 bis 20 Gew.% eines trifunktionellen Polyesterpolyols mit einem Molekulargewicht von 300 bis 700;

wobei das Verhältnis di- zu trifunktioneller Polyole zwischen 2:1 und 5:1 liegt, und

- 2 bis 28 Gew.% eines Harnstoffaddukts eines Diisocyanats, dessen Hauptbestandteil der allgemeinen Formel $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R'-NCO}$ entspricht, wobei R und R' gleich oder unterschiedlich sein können und ein geradkettiger, verzweigter, cyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen sein können, sowie
- 2 bis 28 Gew.% eines Diisocyanats, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diisocyanaten der allgemeinen Formel OCN-R-NCO , wobei R ein geradkettiger, verzweigter, cyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 18 C-Atomen sein kann,

wobei das Verhältnis des Harnstoffaddukts zum Diisocyanat zwischen 1 : 0,2 und 0,2 : 1 variieren kann

und die Summe der Gew.-%-Zahlen stets 100 ergeben soll; mit Hilfe eines Katalysators, wobei die Gießmasse ferner 0,01 bis etwa 5 Gew.% Zusätze, wie Antioxidationsmittel, UV-Stabilisatoren und Flammschutzmittel aufweisen kann, wobei diese Gießharzmischung unter anderem zur Herstellung von Schichten zwischen oder auf Glasscheiben, wie Verbundglasscheiben mit Silikatglasscheiben oder Silikatglasscheiben und Polycarbonatscheiben oder auch Schichten auf Gläsern, wie Brillengläsern oder von Scheiben für Land-, Luft- und Wasserfahrzeuge vorteilhaft einsetzbar ist..

EP 0 454 066 A2

Die Erfindung betrifft eine Gießmasse auf Polyurethanbasis insbesondere für den Verbund von Glasscheiben, sowie ihre Verwendung.

Gießmassen für den Verbund von Glasscheiben (wobei hier unter "Glas" Kunststoffe und auch anorganische Gläser verstanden werden) bspw. von Silicat- oder Polycarbonatscheiben mit Silicatglasscheiben sowie Verbundglas-scheiben mit einer Polyurethanzwischenschicht zur Verbindung von Polycarbonat- und Silicatglasscheiben sind bekannt. Die Verbundglasscheiben mit Polycarbonatschichten dienen insbesondere zur Herstellung von sogenanntem einbruchhemmendem Verbundglas, Sicherheitsglas oder auch Panzerverbundglasscheiben. Derartiges Verbundsicherheitsglas findet z.B. auch seinen Einsatz bei Scheiben für Land-, Luft- und Wasserfahrzeuge.

Eine bekannte Möglichkeit der Verbindung von Silikatglasscheiben mit Polycarbonatscheiben mittels Polyurethan besteht in der Verwendung wärmeaktivierbarer Polyurethan-Klebefolien.

Aus der EP-PS 32 329 sind Verbundglasscheiben unter Verwendung einer wärmeaktivierbaren Polyurethanklebefolie bekannt geworden. Die Folienkomponente, ein Polyurethanharz aus einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente mit teilweise blockierten Isocyanatgruppen und Kettenverlängerern wird durch eine thermische Behandlung, bei der die Isocyanatgruppen deblockiert werden, zur (wärmeaktivierten) Klebefolie, mit der die zu verbindenden Scheiben in der Wärme verklebt werden. Dabei kann die Polyolkomponente aus ein oder mehreren Polyolen bestehen, die eine Mischung aus Diolen und Triolen sein können. Als Isocyanatausgangskomponenten werden Isocyanate eingesetzt, die Harnstoffgruppen beinhalten.

Problematisch bei wärmeaktivierbaren Polyurethan-Klebefolien ist, daß sie nur bei Wärme einwirkung zufriedenstellend kleben - ihre Isocyanatfunktionen müssen mittels Wärme deblockiert werden. Dies bedeutet, daß ein Schritt des gemeinsamen gleichmäßigen Erwärmens aller Scheiben des Verbundglases gemeinsam mit der Folie notwendig ist. Beim Abkühlen des Verbundglases können aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen eingesetzten Materialien Spannungen auftreten, die bis zur Ablösung der Schichten voneinander führen können.

Es ist auch nachteilig, daß für die Herstellung dieser Systeme Erwärmungsanlagen, beispielsweise Öfen, notwendig sind, die die Herstellungskosten der Scheiben erhöhen.

Eine andere Möglichkeit der Verbindung von Polycarbonat mit Silikatglasscheiben mittels Polyurethan, die das Vorsehen von Erwärmungsschritten vermeidet, ist die Verwendung eines selbsthärtenden Polyurethan-Gießharzes, das zwischen die zu verbindenden Scheiben gegossen wird. Dieses Ver-

fahren ist insofern auch vorteilhaft, als durch das Eingießen ein ganzflächiger Kontakt des Verbindungsmittels, des Polyurethans, mit den zu verbindenden Scheiben, der als Voraussetzung für den Zusammenhalt zu sehen ist, liefert. Dabei ist es günstig, wenn bei Raumtemperatur aushärtende gießfähige Polyurethan-Systeme eingesetzt werden, die gegenüber den wärmeaktivierbaren Klebefolien und auch den wärmevernetzbaren Polyurethan-gießharzen durch das Eingießen der Polyurethanausgangsmischung zwischen die zu verbindenden Scheiben ein Erwärmen des Scheibenverbundes vermieden werden kann und dadurch eine einfachere Herstellung, die keine großen thermischen Beanspruchungen des Verbundes hervorruft, erzielt werden kann. Thermische Spannungen in den fertiggestellten Verbundglasscheiben können dadurch weitgehend vermieden werden.

Aus der EP-PS 83 017 sind Verbundscheiben aus mindestens zwei Glas- und/oder Kunststoffscheiben bekannt, die durch eine Zwischenschicht aus einem selbsthärtenden, zinnkatalysierten Zweikomponenten-Polyurethangießharz auf Basis von mindestens trifunktionellen Polyalkylenen, Polyethern und cycloaliphatischen Diisocyanaten verbunden sind.

Aus der US-PS 4 131 605 sind ebenfalls mittels eines Organozinnkatalysators zu härtende Polyurethan-Gießmassen bekannt geworden, die zum Verbinden von Polycarbonatscheiben mit Silicatglasscheiben bei Raumtemperatur dienen, wobei das Polyurethanausgangsmaterial bei Raumtemperatur aushärtet. Das dort beschriebene Polyurethan wird aus einem cycloaliphatischen Diisocyanat und einem Polyetherglykol hergestellt. Es handelt sich hierbei um ein aus nur zwei Komponenten hergestelltes Polyurethan, wobei der Einsatz nur weniger Komponenten die Lagerhaltungskosten und auch die Herstellungskosten der Ausgangsmischung vermindert.

Die DE-OS 31 35 672 betrifft ein Polyurethansystem zum Verbinden von Carbonat- mit Silicatglasscheiben durch Eingießen des Polyurethans zwischen diese, das cyclische Isocyanate sowie eine Mischung von di- und trifunktionellen Polyolen als Ausgangsprodukte benötigt, wobei das Molekulargewicht der als difunktionelle Polyole eingesetzten Propylenoxidpolyether sehr hoch ist. Es ist hier notwendig, das Verbundsystem auf Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur zu erwärmen, um ein zufriedenstellendes Aushärten zu ermöglichen. Derartige Erwärmungsschritte fordern eine aufwendige Verarbeitungsanlage mit großen Öfen.

Die DE-OS 26 44 434 betrifft Polyurethan-Polyharnstoffe zur Herstellung von laminierten Schichtstoffen, insbesondere Verbundsicherheitsglasscheiben, wobei diese Polyurethanschicht insbesondere

durch Vorsehen von freien COOH-Gruppen im ausgehärteten Polyurethan die Anhaftung des Polyurethans an den zu verbindenden Scheiben verbessern soll. Als Kettenverlängerer werden hier niedermolekulargewichtige Diamine eingesetzt. Derartige Diamine führen beim fertigen Polyurethan zu sprungartigen Änderungen im Ausdehnungskoeffizienten des Polyurethans in Abhängigkeit von der Temperatur, was bei thermischen Belastungen des derart hergestellten Verbund Sicherheitsglases zu Ablösungen bzw. Auflösungen des Verbundes führen kann.

Aus der DE-AS 26 60 346 ist ein der DE-OS 26 44 434 ähnliches Polyurethansystem bekannt geworden, das ebenfalls zur besseren Haftung der zu verbindenden Gläser am Polyurethan freie Carboxylsäuregruppen enthält und mittels niedermolekulargewichtiger Diamine als Kettenverlängerer ausgehärtet wird.

Auch das derart hergestellte Polyurethan liefert Verbundglasscheiben, deren Eigenschaften bei größeren Temperaturschwankungen verbesserungsfähig sind.

Für bestimmte Anwendungsfälle sind aus dem Stand der Technik photochrome Schichten auf Polyurethanbasis, die mindestens eine photochrome Substanz aufweist, die reversibel bei Bestrahlung im Sichtbaren oder nahen UV ihre Farbe ändert, bekannt geworden. Sie sind bspw. bei Windschutzscheiben als Verbundgläser, die bei Bestrahlung ihre Farbe bzw. Absorptionsspektrum ändern, erwünscht. Die Farbänderung wird durch die photochemische Umwandlung von im Verbundglas vorhandenen photochromen organischen Substanzen, bspw. solchen, die ihre Farbe durch cis-trans-Umwandlung ändern oder auch solche, die ihre Farbe durch Spaltung einer Bindung ändern, wobei der Effekt der Verfärbung reversibel sein muß, erzielt. Bei Verbundgläsern oder auch anderen Anwendungen von polyurethanbeschichteten Gläsern, wie Gläsern von Brillen, insbesondere auch preiswerten Schutzbrillen hat es sich als sinnvoll erwiesen, die photochromen Substanzen in Polymerschichten einzubetten. So empfiehlt bspw. die DD-PS 116 520, o-Nitro-Benzylverbindungen in Polyurethan als Wirtspolymer einzubringen, wobei es hier günstig erscheint, daß eine Polymermatrix eine dauernde und intensive Photochromie eingearbeiteter o-Nitrobenzylverbindungen bewirkt, wobei auch eine Teil-Immobilisierung der photochromen Substanz vorgeschlagen wird, wahrscheinlich, um ein Abdiffundieren von durch die Photonen erzeugten Radikalen zu vermeiden. Andererseits ist es aber auch notwendig, daß die photochrome Substanz nicht vollständig immobilisiert wird, weil dadurch sterische Änderungen des Moleküls, die für die Farbveränderung verantwortlich sind, unterdrückt werden und die Farbveränderung dadurch entspre-

chend der Restriktion der Konformationsumwandlung verlangsamt oder unterdrückt wird.

In ähnlicher Weise wurde auch in der EP-A2-141 407 vorgeschlagen, die dort beschriebenen photochromen Substanzen in Polymere, wie auch Polyurethan, einzubetten, in denen sie ihren Photochromie-Effekt zeigen.

Bisher wurde sehr viel Wert auf die photochrome Substanz selbst gelegt. Es zeigte sich jedoch, daß auch die matrixbildende Wirtssubstanz, in der sich die photochrome Verbindung befindet, wichtig ist, wobei der Stand der Technik bisher keine Auswahl unter den unterschiedlichen Polyurethanen traf.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Gießharzsystem auf Polyurethanbasis zu schaffen, das auf Glas haftende Schichten besserer Eigenschaften und langer Lebensdauer schafft. Sie sollen insbesondere bei Temperaturschwankungen eine gute Haftung gewährleisten.

Die Aufgabe wird durch eine Gießmasse auf Polyurethanbasis, insbesondere für den Verbund von Glasscheiben, gelöst, die durch Umsetzen einer Kombination von:

- 50 bis 65 Gew.% eines difunktionellen Polyetherdiols mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1200;

- 5 bis 20 Gew.% eines trifunktionellen Polyesterpolyols mit einem Molekulargewicht von 300 bis 700;

wobei das Verhältnis di- zu trifunktioneller Polyole zwischen 2:1 und 5:1 liegt, und

- 2 bis 28 Gew.% eines Harnstoffaddukts eines Diisocyanats, dessen Hauptbestandteil der allgemeinen Formel $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R}'\text{-NCO}$ entspricht, wobei R und R' gleich oder unterschiedlich sein können und ein geradkettiger, verzweigter, cyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen sein können, sowie

- 2 bis 28 Gew.% eines Diisocyanats, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diisocyanaten der allgemeinen Formel OCN-R-NCO , wobei R ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen sein kann,

wobei das Verhältnis des Harnstoffaddukts zum Diisocyanat zwischen 1 : 0,2 und 0,2 : 1 variieren kann und die Summe der Gew.-%-Zahlen stets 100 ergeben soll; mit Hilfe eines Katalysators, wobei die Gießmasse ferner 0,01 bis etwa 5 Gew.% Zusätze, wie Antioxidationsmittel, UV-Stabilisatoren und Flammenschutzmittel aufweisen kann.

Dabei ist es vorteilhaft, daß die Reste R und R' des Diisocyanats oder auch des Harnstoffaddukts des Diisocyanats, wobei diese gleich oder unterschiedlich sein können, ausgewählt sind aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffreste mit 4 bis 12 C-

Atomen.

Bevorzugt ist das Diisocyanat, das auch die Ausgangssubstanz des Harnstoffaddukts sein kann, ein lineares Diisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,4,4 Trimethylhexamethylen-1,6,-diisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Methylen-bicyclohexan-4,4'-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat (3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat) und Diphenylmethandiisocyanat.

Bevorzugt wird als Polyetherdiol eines mit einem Molekulargewicht von 400 bis 800 und bevorzugt von 610 bis 690 eingesetzt.

Das bivalente Polyetherpolyol ist bevorzugt ein solches auf Basis des Polybutandiols oder des Polypropylenoxids mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1200, bevorzugt 400 bis 800 und ganz besonders bevorzugt von 610 bis 690.

In der Ausgangsmischung des Polyurethans werden bevorzugt 55 - 60 Gew.% Polyetherpolyol eingesetzt.

Als trifunktionelles Polyesterpolyol ist ein solches mit einem Molekulargewicht von 400 bis 600 und bevorzugt von 520 bis 560 günstig.

Weiterhin ist als trifunktionelles Polyol ein trivalentes Polyesterpolyol auf Basis von Polycaprolacton mit einem Molekulargewicht von etwa 540 + 40 günstig.

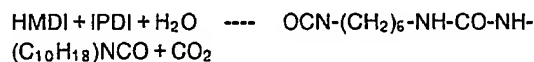
Die trifunktionellen Polyole werden bevorzugt zu 8 bis 15 Gew.% und besonders bevorzugt zu 9 bis 13 Gew.% der Ausgangsmischung eingesetzt.

Das Diisocyanat kann Isophorondiisocyanat (3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat) mit einem Molekulargewicht von 222 sein.

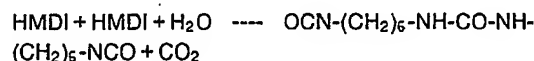
Unter Harnstoffaddukten werden hier Addukte, also die Reaktionsproduktmischungen von Additionsreaktionen, bspw. der oben genannten linearen, Diisocyanate der allgemeinen Formel OCN-R-CNO verstanden, wobei R ein Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 18 C-Atomen sein kann, mit Wasser zu mindestens einer Harnstoffgruppierung der allgemeinen Formel $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R'-NCO}$ (Dimeres) oder auch $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R''-NH-CO-NH-R'''-NCO}$ (Trimeres) oder auch $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R'-NH-CO-NH-R''-NH-CO-NH-R'''-NH-CO-NH-R''''-NCO}$ verstanden, wobei die Reste R aus den für die Additionsreaktion eingesetzten Diisocyanaten stammen und gleiche oder unterschiedliche Alkylgruppen sein können. Diese Addukte erhalten aufgrund der Gleichgewichtslage stets unpolymersierte Mono-Diisocyanate als auch Trimere etc..

Bevorzugte Ausgangsverbindungen für diese hier als Präpolymere der Polyurethanherstellung eingesetzten Harnstoffaddukte sind unter anderem IPDI (Isophorondiisocyanat), HMDI (Hexamethylendiisocyanat), MDI

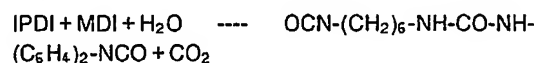
(Diphenylmethandiisocyanat) od. dgl., die mit Wasser unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid die Harnstoffaddukte in einer Polymerisationsreaktion bilden. Eine typische Reaktion ist:



oder auch



oder



etc., wobei diese Harnstoffaddukte bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 200 bis 600, bevorzugt 300 bis 500 besitzen und festzustellen ist, daß sich in der Praxis bei derartigen als "Harnstoffaddukten" erhältlichen Produkten dieser Polymerisationsreaktion ein Gleichgewicht zwischen Mono-, Di- und Trimeren der Ausgangsmaterialien in den Harnstoffaddukten einstellt, wobei zwar meist die Dimere überwiegen, aber auch andere Mitglieder des Polymerisationsreaktionsgleichgewichts, die Tri- und Monomere zwar zu einem geringeren Anteil, aber dennoch stets vorhanden sind.

Aus diesem Grund werden bei derartigen Addukten stets "mittlere Molekulargewichte" angegeben, die sich aus den Molekulargewichten der in der Mischung vorhandenen Poly- und Monomeren errechnen. Das Harnstoffaddukt des Isocyanats ist bevorzugt ein Harnstoffaddukt des Isophorondiisocyanats, dessen Hauptbestandteil $\text{OCN}(\text{C}_{10}\text{H}_{18})\text{NHCONH}(\text{C}_{10}\text{H}_{18})\text{NCO}$ ist.

Für bestimmte Anwendungen bei photochromen Gläsern, bspw. zur Herstellung von Schichten zwischen oder auf Glasscheiben, wie Verbundglasscheiben mit Silikatglasscheiben oder Silikatglasscheiben und Polycarbonatscheiben oder auch Schichten auf Gläsern, wie Brillengläsern oder von Scheiben für Land-, Luft- und Wasserfahrzeuge, ist es günstig, wenn die Gießmasse zwischen 0,001 bis 25 Gew.% photochrome Substanzen, berechnet auf die Gesamtmenge, aufweist.

Durch die erfindungsgemäße Polyurethanmatrix wird ein erheblich beschleunigtes Ein- und Entfärbverhalten erzielt, gegenüber herkömmlichen Polyurethanmatrices, die aufgrund ihrer starren Konfiguration eine Bewegung der Farbmoleküle behindern.

Geeignete photochrome Substanzen sind ausgewählt aus der Klasse der substituierten 1,3,5-Hexatriene; der substituierten 1,3-Cyclohexadiene;

der substituierten Spirooxazine; der substituierten Spiro(1,8a)dihydroindolizine.

Ferner kann die erfindungsgemäße Gießmasse übliche Zusätze, ausgewählt aus ein oder mehreren Polymerisationsstartern, bevorzugt aus der Gruppe der Organometallverbindungen, wie der zinnorganischen Verbindungen; Anti-oxidationsmittel, bevorzugt phenolische Antioxidantien; UV-Absorptionsmittel, wie Triazole, sowie an sich bekannte Flammschutzmittel, wie halogenhaltige Verbindungen, chlorhaltige Phosphate, aufweisen.

Eine besonders bevorzugte Verwendung der Gießmasse ist zur Herstellung von Schichten zwischen oder auf Glasscheiben, wie Verbundglasscheiben mit Silikatglasscheiben oder Silikatglasscheiben und Polycarbonatscheiben oder auch Schichten auf Gläsern, wie Brillengläsern oder Windschutzscheiben, die dann auch photochromes Material enthalten können. Günstig läßt sich die erfindungsgemäße Gießmasse auch zur Bindung von Glasscheiben an Kathodenstrahlröhren, wie Fernsehröhren, die üblicherweise mindestens eine Vorsatzscheibe aufweisen, einsetzen.

Eine typische Verwendung dient zur Herstellung von Verbundglasscheiben mit Silikatglasscheiben und Polycarbonatscheiben, wobei eine Verbundglasscheibe etwa 12 bis 40 mm dick ist und beispielsweise Silikatglas- und Polycarbonatglasscheiben mit Stärken zwischen etwa 2 und 14 mm, die durch 1 bis 3 mm dicke Polyurethanschichten der Gießmasse verbunden sind, aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Verbundglasscheibe mit Silikatglas- und Polycarbonatglasscheiben weist auf, daß die beiden zu verbindenden Scheiben unter gegenseitigem Abstand angeordnet werden; daß die Gießmasse zwischen die Scheiben eingegossen wird und sodann der Verbund bei Raumtemperatur stehengelassen wird.

Dadurch, daß das erfindungsgemäße Polyurethan bei Raumtemperatur innerhalb eines Zeitraums von ca 3 Std. zu einem transportfähigen Zustand aushärtet, wird eine temperaturspannungsfreie Verbindung von Polycarbonat- und Silicatglasscheiben erzielt, wodurch geringe Scherkräfte auf das Polyurethan bei Raumtemperatur ausgeübt werden. Dadurch kann Kantenrißbildung (Spannungsrißbildung über der Kante) und auch Rißbildung in der Polycarbonatscheibe durch Scherbelastung derselben bei Temperaturänderungen vermieden werden.

Beim Herstellen der Verbundglasscheiben ergibt sich insbesondere gegenüber den bei höheren Temperaturen auszuhärtenden Systemen ein geringerer Energieverbrauch, wobei erfindungsgemäß das Aushärten zur Transportfähigkeit bei Raumtemperatur in etwa 3 Stunden erzielt werden kann, während ein endgültiges Aushärten bzw. eine endgültige Polymerisation des Polyurethan-Systems in

etwa 4 Wochen eintritt. Aufwendige Öfen oder Warmbehandlungsanlagen für das Verkleben mit wärmeaktivierbaren Polyurethanfolien können dadurch entfallen.

Das erfindungsgemäße Polyurethan besitzt ferner die vorteilhafte Eigenschaft, daß seine physikalischen Kenngrößen über einen sehr großen Temperaturbereich erhalten bleiben, d.h., daß bis zu etwa seinem Schmelz- und Zersetzungspunkt von 220 bis 250°C kein Weichwerden des Polyurethans auftritt, also die einbruchhemmenden bzw. Schußfestigkeitseigenschaften des Glases über den gesamten Temperaturbereich praktisch erhalten bleiben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Hamstoff-Derivate in der Ausgangsmischung sorgen dafür, daß das Erweichen des Materials erst bei relativ hohen Temperaturen auftritt.

Die mechanischen Eigenschaften des Verbundglases werden hier also nicht durch die (temperaturabhängige) Kristallstruktur des Polyurethans bestimmt, sondern durch dessen Vernetzungsgrad.

Vorteilhafterweise wird bei einer derartigen Gießmasse, mindestens eine photochrome Substanz als Zusatz eingebracht. Dadurch, daß erfindungsgemäß nun eine bevorzugte Polyurethangruppe aus der umfangreichen Stoffgruppe möglicher Polyurethane ausgewählt wird, die keine Kettenverlängerer aufweist und somit andere physikalische Eigenschaften als die bisher bekannten Polyurethanschichten für Glas aufweist, also insbesondere flexibel ist und in der wenig quasikristalline Bereiche auftreten, wird eine Matrix zur Verfügung gestellt, die als unsegmentiertes Polyurethan dem in ihr eingebetteten photochromen Stoff oder Stoffmischung eine erhöhte Beweglichkeit in der Matrix verleiht bzw. weniger kristallin ist und dadurch auch eine schnellere Ansprechzeit der photochromen Verbindung, da sich die Farbänderung gleichzeitig mit einer sterisch-geometrischen Änderung im Farbstoffmolekül vollzieht, ermöglicht. Diese Ansprechzeit ist bspw. für Anwendungen wie photochrome Windschutzscheiben oder auch photochrome Schutzbrillen, Sportbrillen od. dgl., bei denen ein schneller Wechsel von Hell/Dunkel erfolgen kann, wesentlich.

Besonders geeignete photochrome Verbindungen zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Gießharz sind dem Fachmann geläufig und umfassen u.a.: substituierte 1,3,5 - Hexatriene; substituierte 1,3-Cyclohexadiene; substituierte Spirooxazine; substituierte Spiro (1,8a)di-hydroindolizine; es können aber auch andere photochrome Substanzen, wie sie bspw. aus der DD-116520 oder der EP-A-0141407, der Japan Kokai Tokyo Koho JP 59135152 bekannt sind, also Heliochrom, Chromen, Spirooxazine etc., eingesetzt werden.

Dadurch, daß erfindungsgemäß gefunden wurde, daß gerade das unsegmentierte Polyurethan in überraschender Weise schnelle Farbreaktionen ermöglicht, ist nun eine verbesserte Ansprechzeit für photochrome Verbundglasscheiben, die Polyurethan-
5 ankleber erhalten, möglich.

Dabei ist darauf hinzuweisen, daß das erfindungsgemäße Polyurethan keine Kettenverlängerer, also mehrwertige Alkohole oder Amine mit einem Molekulargewicht von unter 100, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Hexandiol oder entsprechende Amine, aufweist. Diese Kettenverlängerer bilden bei den herkömmlichen Polyurethanen mit der Isocyanatkomponente ein sogenanntes Hartsegment, also mikrokristalline Strukturen, die dem Polyurethan eine höhere Festigkeit und eine geringere innere Beweglichkeit der einzelnen Ketten verleihen.

Für die meisten photochromen Substanzen ist aber eine gewisse Beweglichkeit des Farbmoleküls erforderlich, da ein im Normalzustand möglichst farbloses Molekül durch Absorption von Licht in ein farbiges Molekül umgewandelt werden soll. Dies erfordert eine relative freie Beweglichkeit des farbgebenden Stoffes. Offensichtlich kann ein in einer starren, mikrokristallinen Matrix eingebettetes Farbmolekül, das in seiner Beweglichkeit sehr eingeschränkt ist, nur erheblich langsamer umgewandelt werden als ein Molekül, das in einem Weichsegment vorliegt. Demzufolge werden Polyurethane, die ein Hartsegment enthalten, durch UV-A-Licht langsamer eingefärbt und natürlich auch entsprechend langsamer entfärbt. Gerade diese Reaktionszeit für den Zyklus eingefärbt/farblos ist aber z.B. für den Kraftfahrzeug-Sektor ein wesentliches Kriterium. So kann ein tief eingefärbtes photochromes Verbundglas bei plötzlicher Änderung der Umgebungshelligkeit, wie beim Einfahren in einen Tunnel oder eine Unterführung viel zu lichtundurchlässig bleiben. Die Folge ist, daß der Fahrer eines solchen Fahrzeugs keinen Sichtkontakt mehr nach außen hat. Ähnliche Effekte können, wenn auch nicht so ausgeprägt, bei lockerer bis mittlerer Bewölkung auftreten. Bei direkter Sonneneinstrahlung verfärbt sich das Verbundglas langsam und entfärbt sich bei Abdeckung der Sonne und mithin geringerer Helligkeit auch nur langsam. Unsegmentierte Polyurethane haben hier den Vorteil einer viel höheren Reaktivität und eignen sich wesentlich besser als Trägermatrix für photochrome Farbstoffe.

Vorteilhafterweise liegt dabei die photochrome Substanz oder Substanzmischung in einer Menge von 0,001 bis 25 Gew.% des Polyurethans vor.

Erfindungsgemäß wird beim Verbinden der Einzelkomponenten einer Verbundglasscheibe mit Silikatglas- und Polycarbonatglasscheiben so verfahren, daß die beiden zu verbindenden Scheiben unter gegenseitigem Abstand angeordnet werden;

die erfindungsgemäße Gießmasse zwischen die Scheiben eingegossen wird und sodann der Verbund bei Raumtemperatur stehengelassen wird.

Dadurch, daß das erfindungsgemäße Polyurethan bei Raumtemperatur innerhalb eines Zeitraums von ca 3 Std. zu einem transportfähigen Zustand aushärtet, wird eine temperaturspannungsfreie Verbindung von Polycarbonat- und Silicatglasscheiben erzielt, wodurch geringe Scherkräfte auf das Polyurethan bei Raumtemperatur ausgeübt werden. Dadurch kann Kantenrißbildung (Spannungsrißbildung über der Kante) und auch Rißbildung in der Polycarbonatscheibe durch Scherbelastung derselben bei Temperaturänderungen vermieden werden.

Beim Herstellen der Verbundglasscheiben ergibt sich insbesondere gegenüber den bei höheren Temperaturen auszuhärtenden Systemen auch ein geringerer Energieverbrauch, wobei erfindungsgemäß das Aushärten zur Transportfähigkeit bei Raumtemperatur in etwa 3 Stunden erzielt werden kann, während ein endgültiges Aushärten bzw. eine endgültige Polymerisation des Polyurethan-Systems in etwa 4 Wochen eintritt. Aufwendige Öfen oder Warmbehandlungsanlagen für das Verkleben mit wärmeaktivierbaren Polyurethanfolien können dadurch entfallen.

Das erfindungsgemäße Polyurethan besitzt ferner die vorteilhafte Eigenschaft, daß seine physikalischen Kenngrößen über einen sehr großen Temperaturbereich erhalten bleiben, d.h., daß bis zu etwa seinem Schmelz- und Zersetzungspunkt von 220 bis 250°C kein Weichwerden des Polyurethans auftritt, also die einbruchhemmenden bzw. Schußfestigkeitseigenschaften des Glases über den gesamten Temperaturbereich praktisch erhalten bleiben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Harnstoff-Derivate in der Ausgangsmischung sorgen dafür, daß das Erweichen des Materials erst bei relativ hohen Temperaturen auftritt.

Demzufolge sind auch die Farbveränderungen der phototropen Substanzen im Polyurethan über einen größeren Temperaturbereich recht gleichmäßig.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Systems ist die geringe Viskosität der Ausgangsmischung, die zu einem leichten und schnellen Eingießen der Polyurethan-Ausgangsmischung zwischen die beiden Scheiben ohne Blasenbildung führt und dadurch die Verarbeitung erleichtert.

Die mechanischen Eigenschaften des Verbundglases werden hier also nicht durch die (temperaturabhängige) Kristallstruktur des Polyurethans bestimmt, sondern durch dessen Vernetzungsgrad.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1Herstellung einer Verbundglasscheibe

57,1 g bivalentes Polyetherpolyol mit einem mittleren Molekulargewicht von 650 g/Mol auf Basis von Polybutandiol (im Handel unter der Bezeichnung Terathane 650 von der Fa. DuPont erhältlich) sowie 10,5 g eines trivalenten Polyesterpolyols des mittleren Molekulargewichts von 540 g/Mol auf Basis von Polycaprolacton (im Handel unter den Bezeichnungen Thone 305 von der Fa. United Carbide oder Placel 305 von der Fa. Daicel erhältlich) sowie 24,6 g einer Lösung eines linearen Harnstoffaddukts von Isophorondiisocyanat in Isophorondiisocyanat des mittleren Molekulargewichts von 350 g/Mol (Isophorondiisocyanatanteil in der Lösung ist etwa 30%) (erhältlich von der Fa. Hüls Chemie unter der Bezeichnung H 2921) sowie 7,8 g Isophorondiisocyanat des Molekulargewichts 222 g/Mol werden mit 0,5 g Zinndioctoat unter Vakuum bei Raumtemperatur vermischt und die resultierende Mischung sogleich zwischen eine 10 cm x 10 cm Silikatglasscheibe der Dicke 4 mm und eine Polycarbonatscheibe mit 10 cm x 10 cm der Dicke 4 mm, die auf einem gegenseitigen Abstand von 1 mm im wesentlichen parallel zueinander gehalten sind, eingegossen und 3 Stunden in der Waagerechten liegengelassen. Der nach 3 Stunden erhaltene Verbund war glasklar. Nach Aushärten bei Raumtemperatur über 3 Wochen zeigte der Verbund ausgezeichnete Eigenschaften.

Das gemessene Streulicht lag unter 5 %, die Lichttransmission lag bei 90 % (Normlichtart A nach DIN). Nach Lagerung in 20 Zyklen zu 6 Stunden mit den Grenzen -40°C und + 100°C konnten keine Ablösungen oder andere optische Fehler erkannt werden. Das Polyurethan selbst zeigte eine Shore-Härte von 55. Die Dehnung bei Raumtemperatur betrug mehr als 1000%. Eine Untersuchung mittels Differentialthermoanalyse zeigte keine Phasenumwandlungen zwischen 0°C und 220°C.

Beispiel 2Herstellung einer Verbundglasscheibe

Es wurden 55 g Polyetherdiol mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 mit 15 g eines Polyestertriols mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 sowie 27 g eines Harnstoffaddukts von Hexamethyldiisocyanat mit einem Molekulargewicht von 439 g/Mol sowie 6,7 g Isophorondiisocyanat mit 0,5 g Dibutylzinndilaurat vermischt und zwischen eine mit einem gegenseitigen Abstand von 2 mm parallel gehaltene 30 cm x 30 cm Polycarbonatscheibe mit einer Dicke von 2 mm

und eine 30 cm x 30 cm Silikatglasscheibe mit einer Dicke von 4 mm gegossen. Der schlierenfreie Verbund wurde drei Stunden lang waagrecht bei Raumtemperatur gelagert.

Nach vierwöchiger Lagerung wurde der Verbund auf Durchschlagfestigkeit mit einer Kugel von 4,11 kg aus einer Fallhöhe von 9,50 m geprüft. Es erfolgte kein Durchschlag nach dreimaliger Wiederholung.

Beispiel 3Herstellung einer Verbundglasscheibe.

Es wurde ein Polyurethan gemäß Beispiel 1 formuliert, jedoch an Stelle eines Addukts von Isophorondiisocyanat ein Harnstoffaddukt des Hexamethyldiisocyanats, das eine 1:1-Mischung des Dimeren mit dem Trimeren von Hexamethyldiisocyanat war, mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 382 benutzt. Der Verbund zeigte nach dem Aushärten eine Lichttransmission von 90 % bei einem Streulichtanteil von weniger als 0,5 % (Normlichtart A nach DIN). Nach zwei Wochen Temperaturwechsellaagerung in den Grenzen von -40°C / +100°C konnten keine Ablösungen des Polyurethans beobachtet werden.

Beispiel 4Herstellung einer Verbundglasscheibe mit verringerter UV-Transmission

Es wurde ein Polyurethan gemäß Beispiel 1 formuliert, jedoch wurden zusätzlich 0,25 Gew.% eines Triazols als UV-Absorptionsmittel (Tinuvin 328 der Fa. CIBA-GEIGY) zugesetzt. Nach dem Aushärten zeigte der Verbund eine Transmission für UV-Licht von weniger als 5 %.

Beispiel 5Herstellung einer flammhemmenden Verbundglasscheibe

Es wurde ein Polyurethan gemäß Beispiel 1 formuliert, jedoch wurden 2 Gew.% eines chlorhaltigen Phosphats (Disflamoll TCA der Fa. Bayer AG) zugesetzt. Der Verbund zeigt nach dem Aushärten eine Lichttransmission von 90 %. Solche Lamine waren nach dem Anzünden mit einer offenen Flamme selbstverlöschend.

Beispiel 6Herstellung einer Verbundglasscheibe

Es wurden 55 g Polyetherdiol mit einem middle-

ren Molekulargewicht von 1000 g/Mol mit 15 g eines Polyestertriols mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 sowie 27 g eines Harnstoffaddukts von Hexamethyldiisocyanat mit einem mittleren Molekulargewicht von 439 g/Mol sowie 6,7 g Isophorondiisocyanat mit 0,5 g Dibutylzinndilaurat vermischt und zwischen eine mit einem gegenseitigen Abstand von 2 mm parallel gehaltene 30 cm x 30 cm Polycarbonatscheibe mit einer Dicke von 2 mm und eine 30 cm x 30 cm Silikatglasscheibe mit einer Dicke von 4 mm gegossen. Der schlierenfreie Verbund wurde drei Stunden lang waagrecht bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 7

Herstellung einer Verbundglasscheibe.

Es wurde ein Polyurethan gemäß Beispiel 6 formuliert, jedoch an Stelle eines Harnstoffaddukts von Isophorondiisocyanat das gleiche Harnstoffaddukt des Hexamethyldiisocyanats, wie in Beispiel 3 eingesetzt, benutzt. Der Verbund zeigte nach dem Aushärten eine Lichttransmission von 90 % bei einem Streulichtanteil von weniger als 0,5 % (Normlichtart A nach DIN). Nach zwei Wochen Temperaturwechsellaagerung in den Grenzen von -40°C / +100°C konnten keine Ablösungen des Polyurethans beobachtet werden.

Beispiel 8

Herstellung einer Verbundglasscheibe

Es wurden 55 g Polyetherdiol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 g/Mol mit 15 g eines Polyestertriols mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 sowie 27 g eines Harnstoffaddukts von Hexamethyldiisocyanat der allgemeinen Formel $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_6\text{-NCO}$ und einem mittleren Molekulargewicht von 310 g/Mol sowie 6,7 g Isophorondiisocyanat mit 0,5 g Dibutylzinndilaurat vermischt und zwischen eine mit einem gegenseitigen Abstand von 2 mm parallel gehaltene 30 cm x 30 cm Polycarbonatscheibe mit einer Dicke von 2 mm und eine 30 cm x 30 cm Silikatglasscheibe mit einer Dicke von 4 mm gegossen. Der schlierenfreie Verbund wurde drei Stunden lang waagrecht bei Raumtemperatur gelagert.

Beispiel 9

Herstellung einer photochromen Verbundglasscheibe

57,1 g bivalentes Polyetherpolyol mit einem mittleren Molekulargewicht von 650 g/Mol auf Basis von Polybutandiol (im Handel unter der Bezeich-

nung Terathane 650 von der Fa. DuPont erhältlich) sowie 10,5 g eines trivalenten Polyesterpolyols des mittleren Molekulargewichts von 540 g/Mol auf Basis von Polycaprolacton (im Handel unter den Bezeichnungen Thone 305 von der Fa. United Carbide oder Placel 305 von der Fa. Daicel erhältlich) sowie 24,6 g eines linearen Harnstoffaddukts des mittleren Molekulargewichts von 350 g/Mol auf der Basis von Isophorondiisocyanat (erhältlich von der Fa. Hüls Chemie unter der Bezeichnung H 2921) als 70%-ige Lösung des Harnstoffaddukts ($\text{OCN}-(\text{C}_{10}\text{H}_{18})\text{-NH-CO-NH}-(\text{C}_{10}\text{H}_{18})\text{-NCO}$ in Isophorondiisocyanat sowie 7,8 g von Isophorondiisocyanat des Molekulargewichts 222 g/Mol mit 10 Gew.% eines substituierten Cyclohexadiens (aberochrom 540) werden mit 0,5 g Zinndioctoat unter Vakuum bei Raumtemperatur miteinander vermischt und die resultierende Mischung sogleich danach zwischen eine 10 cm x 10 cm Silikatglasscheibe der Dicke 4 mm und eine Polycarbonatscheibe mit 10 cm x 10 cm der Dicke 2 mm, die auf einem gegenseitigen Abstand von 1 mm im wesentlichen parallel zueinander gehalten sind, eingegossen und 3 Stunden in der Waagerechten liegengelassen. Der nach 3 Stunden erhaltene Verbund war glasklar. Nach Aushärten bei Raumtemperatur über 3 Wochen zeigte der Verbund ausgezeichnete Färb- und Entfärbereigenschaften.

Nach Lagerung in 20 Zyklen zu 6 Stunden mit den Grenzen - 40°C und + 100°C konnten keine Ablösungen oder andere optische Fehler erkannt werden. Das Polyurethan selbst zeigte eine Shore-Härte vom 55. Die Dehnung bei Raumtemperatur betrug mehr als 1000%. Eine Untersuchung mittels Differentialthermoanalyse zeigte keine Phasenumwandlungen zwischen 0°C und 220°C. Die Einfärbung des Verbundglases durch Bestrahlung mit einer 300 W UV-Lampe in einem Abstand von 0,1 m erfolgte innerhalb von ca. 5 Sekunden, die Aufhellung nach 20 Sekunden. Der Einfärbungszyklus blieb über 100.000 Aufhellungen/Bestrahlungen konstant.

Beispiel 10

Herstellung einer photochromen Verbundglasscheibe

Es wurden 55 g Polyetherdiol mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 mit 15 g eines Polyestertriols mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 sowie 27 g eines Harnstoffaddukts von Hexamethyldiisocyanat mit einem mittleren Molekulargewicht von 439 g/Mol, das bereits in Beispiel 3 verwendet wurde, sowie 6,7 g Isophorondiisocyanat mit 0,5 g Dibutylzinndilaurat sowie 15 Gew.% eines photochromen substituierten 1,3,5 Hexatriens (aberochrom 540-999) vermischt und

zwischen eine mit einem gegenseitigen Abstand von 2 mm parallel gehaltene 30 cm x 30 cm Polycarbonatscheibe mit einer Dicke von 2 mm und eine 30 cm x 30 cm Silikatglasscheibe mit einer Dicke von 4 mm gegossen. Der schlierenfreie Verbund wurde drei Stunden lang waagrecht bei Raumtemperatur gelagert.

Nach vierwöchiger Lagerung wurde der Verbund auf Durchschlagfestigkeit mit einer Kugel von 4,11 kg aus einer Fallhöhe von 9,50 m geprüft. Es erfolgte kein Durchschlag nach dreimaliger Wiederholung. Ferner wurde die Scheibe einer UV-A-Bestrahlung wie in Beispiel 8 ausgesetzt und dunkelte sich schnell ab. Nach Absetzen der Bestrahlung erfolgte schnell eine vollständige Aufhellung. Dieser Zyklus war über 100.000 Bestrahlungszyklen konstant und reversibel.

Beispiel 11

Herstellung einer photochromen Verbundglasscheibe.

Es wurde ein Polyurethan gemäß Beispiel 1 formuliert, jedoch an Stelle eines Harnstoffaddukts von Isophorondiisocyanat ein Harnstoffaddukt des Hexamethyldiisocyanats, wie in Beispiel 3 verwendet, benutzt. Als photochrome Substanz wurde 0,10 Gew.% eines substituierten Spirooxazins eingesetzt. Der Verbund zeigte nach dem Aushärten eine gute Einfärbung bei UV-A-Lichteinfall. Nach zwei Wochen Temperaturwechsellagerung in den Grenzen von -40°C / +100°C konnten keine Ablösungen des Polyurethans beobachtet werden. Ebenfalls wurde bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe mit 300 Watt in einem Abstand von 0,1 m eine vollständige Farbänderung innerhalb von 5 sec. beobachtet, wobei nach Ausschalten der Bestrahlung innerhalb von 20 sec. eine vollständige Aufhellung zu beobachten war.

Beispiel 12

Herstellung einer photochromen Kunstglasverbundglasscheibe

Es wurde eine 0,2 mm dicke Polycarbonatschicht mit einer weiteren Polycarbonatplatte gleicher Dicke über eine 0,5 mm dicke Gießharzschicht mit 0,15 Gew.% eines substituierten Spiro-(1,8a)dihydroindolizins verbunden und aus diesem Verbund eine Kunststoff-Sportbrille in an sich bekannter Weise hergestellt. Dieses Material zeigte bei großer Leichtigkeit und gleichzeitiger Bruchfestigkeit ein schnelles Ansprechen auf Hell-Dunkel-Unterschiede.

Patentansprüche

1. Gießmasse auf Polyurethanbasis, insbesondere für den Verbund von Glasscheiben, gekennzeichnet durch Umsetzen einer Kombination von:

- 50 bis 65 Gew.% eines difunktionellen Polyetherdiols mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1200;
- 5 bis 20 Gew.% eines trifunktionellen Polyesterpolyols mit einem Molekulargewicht von 300 bis 700;

wobei das Verhältnis di- zu trifunktioneller Polyole zwischen 2:1 und 5:1 liegt, und

- 2 bis 28 Gew.% eines Harnstoffaddukts eines Diisocyanats, dessen Hauptbestandteil der allgemeinen Formel $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R'-NCO}$ entspricht, wobei R und R' gleich oder unterschiedlich sein können und ein geradkettiger, verzweigter, cyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen sein können, sowie
- 2 bis 28 Gew.% eines Diisocyanats, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diisocyanaten der allgemeinen Formel OCN-R-NCO , wobei R ein geradkettiger, verzweigter, cyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 18 C-Atomen sein kann,

wobei das Verhältnis des Harnstoffaddukts zum Diisocyanat zwischen 1 : 0,2 und 0,2 : 1 variieren kann und die Summe der Gew.-%-Zahlen stets 100 ergeben soll; mit Hilfe eines Katalysators, wobei die Gießmasse ferner 0,01 bis etwa 5 Gew.% Zusätze, wie Antioxidationsmittel, UV-Stabilisatoren und Flammenschutzmittel aufweisen kann.

2. Gießmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R und R' des Diisocyanats oder auch des Harnstoffaddukts des Diisocyanats, wobei diese gleich oder unterschiedlich sein können, ausgewählt sind aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffreste mit 4 bis 12 C-Atomen.

3. Gießmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat, das auch die Ausgangssubstanz des Harnstoffaddukts sein kann, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,4,4 Trimethylhexamethylen-1,6,-diisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Methylbicyclohexan-4,4'-diisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat (3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat) und Diphenylmethandiisocyanat.

4. Gießmasse auf Polyurethanbasis nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherdiol ein Molekulargewicht von 400 bis 800 und bevorzugt von 610 bis 690 aufweist.
5. Gießmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Diol ein bivalentes Polyetherpolyol auf Basis des Polybutandiols oder des Polypropylenoxids mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1200, bevorzugt 400 bis 800 und ganz besonders bevorzugt von 610 bis 690 ist.
6. Gießmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 55 bis 60 Gew.% Polyetherpolyol in der Ausgangsmischung eingesetzt werden.
7. Gießmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das trifunktionelle Polyesterpolyol ein Molekulargewicht von 400 bis 600 und bevorzugt von 520 bis 560 aufweist.
8. Gießmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das trifunktionelle Polyesterpolyol ein Polyesterpolyol auf Basis von Polycaprolacton mit einem Molekulargewicht von etwa 540 ± 40 ist.
9. Gießmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 8 bis 15 Gew.% und bev. 9 bis 13 Gew.% eines trifunktionellen Polyesterpolyols eingesetzt werden.
10. Gießmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gießmasse zwischen 0,001 bis 25 Gew.% photochrome Substanzen, berechnet auf die Gesamtmenge, aufweist.
11. Gießmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die phototrope Substanz ausgewählt ist aus der Klasse der substituierten 1,3,5-Hexatriene; der substituierten 1,3-Cyclohexadiene; der substituierten Spirooxazine; der substituierten Spiro(1,8a)dihydroindolizine.
12. Gießmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusätze zur Gießmasse ausgewählt sind aus ein oder mehreren Polymerisationsstartern, bevorzugt aus der Gruppe der Organometallverbindungen, wie der zinnorganischen Verbindungen; Antioxidationsmittel, bevorzugt phenolische Antioxidantien; UV-Absorptionsmittel, wie Triazole, sowie an sich bekannte halogenhaltiger Flammenschutzmittel, wie chlorhaltige Phosphate.
13. Verwendung der Gießmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Herstellung von Schichten zwischen oder auf Glasscheiben, wie Verbundglasscheiben mit Silikatglasscheiben oder Silikatglasscheiben und Polycarbonatscheiben oder auch Schichten auf Gläsern, wie Brillengläsern oder von Scheiben für Land-, Luft- und Wasserfahrzeuge.

European (German) Patent Application O 454 066 A2

Filed: 23rd April 1991

Priority: 23rd April 1990, DE 4012898, 2nd May, 1990, DE 4014144.

Inventor: Marquardt Reinhold

Company filing: Flachglas Aktiengesellschaft, Otto-Seeling Promenade 10-14,
W-8510 Furth (DE).

Title: Polyurethane-based casting material for producing bonded glass
plates.

Abstract

The invention concerns a polyurethane-based casting or molding material which can be produced by reacting a combination consisting of:

-- 50 to 60 % by weight of a difunctional polyether diol having a molecular weight of 200 to 1200,

-- 5 to 20 % by weight of a trifunctional polyester polyol which has a molecular weight of 300 to 700,

whereby the ratio of the di- to trifunctional polyol lies between 2:1 and 5:1, and

-- 2 to 28 % by weight of a urea adduct of a diisocyanate whose main component corresponds to the general formula $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R}'\text{-NCO}$, whereby R and R' can be the same or different and can consist of a straight chain, cyclic or aromatic hydrocarbon radical containing 2 to 18 atoms of carbon, along with

-- 2 to 28 % by weight a diisocyanate which is chosen from the group consisting of diisocyanates having the general formula OCN-R-NCO , where R can be a straight chain, branched, cyclic or aromatic hydrocarbon radical containing 2 to 18 atoms of carbon,

whereby the ratio of the urea adduct to the isocyanate can vary between 1:0.2 and 0.2:1 and whereby the weights per cent numbers always add up to 100, the reaction being effected with the aid of a catalyst, the process being such that, in addition, the casting material can contain 0.01 to about 5 % by weight of additives such as anti-oxidizing agents, UV stabilizers and flame-retarding agents, whereby, among other things, this resinous casting material can be used for the production of layers or coatings between or on glass plates, for the production of laminates which consist of silicate glass plates or of silicate glass plates and polycarbonate plates; the material can also be used for the production of coatings on glasses such as spectacle lenses or it can be used advantageously in the production of windows for land, air and water-borne vehicles.

* * * * *

Description

The invention concerns a polyurethane-based casting material, especially for the bonding of glass plates, and for the use of the latter.

Well known are casting materials for the bonding of glass plates (where by "glass" is meant plastics as well as inorganic glasses) such as, for example, the bonding of silicate or polycarbonate plates to silicate glass plates, as well as laminates which are provided with an intermediate layer of polyurethane for bonding polycarbonate plates to plates of silicate glass. The laminated glass plates with polycarbonate layers are especially employed in the production of so-called shatter-proof laminated glass, safety glass, and also in the production of bullet-proof glass plates. This type of laminated safety glass finds use in windows for terrain vehicles, aircraft and water-borne vessels.

A known possibility for the bonding of silicate glass plates to polycarbonate plates using, for this purpose, polyurethanes, resides in the employment of thermally activatable polyurethane adhesion foils.

EP-PS 0 032 329 discloses glass plate laminates in which use is made of a thermoactivatable polyurethane adhesion foil. The foil component, namely a polyurethane resin from a polyol component and an isocyanate component with partially blocked isocyanate groups and chain extenders, is converted, by a thermal treatment in which the isocyanate groups become deblocked, to the (thermally activatable) adhesion foil with which the plates to be bonded are bonded together with the application of heat. In this process, the polyol component can consist of one or more polyols, which can be a mixture of diols and triols. As isocyanate starting components, use can be made of isocyanates which contain urea groups.

A problem associated with thermally activatable polyurethane adhesion foils is that the latter adhere satisfactorily only under the action of heat -- their isocyanate functions must be deblocked by thermal action. This means that a step in which all the plates in the glass laminate are uniformly heated, must, of necessity, be made in common with the foil. On cooling the glass laminate, stresses can arise due to the different expansion coefficients of the various materials employed, which could lead to the detachment of the layers from each other.

Another drawback resides in the fact that heating installations, such as furnaces, for example, are required for the production of these systems, and this raises the manufacturing costs of the windows.

Another possibility for bonding polycarbonate to silicate glass plates using polyurethane, namely one which avoids the use of heating steps,

is to use a self-hardening polyurethane casting resin which is poured between the plates to be bonded. This procedure is also advantageous since, by pouring in the resin, contact is made by the bonding agent, the polyurethane, over the entire area of the plates to be bonded, a necessary prerequisite for perfect retention. It is thus favorable when, in the process, use is made of pourable polyurethane systems which self-harden at room temperature. Compared with the thermally activatable adhesive foils and also by comparison with the thermally cross-linkable polyurethane casting resins, this makes it possible to prevent the heating of the laminate which occurs on pouring-in the initial polyurethane starting material between the plates to be bonded. Thus, with the self-hardening systems, one is able to obtain a simpler production method in which no thermal stresses are induced in the laminate. By this means, thermal stresses in the finished glass plate laminates can be largely prevented.

EP-PS 0 083 017 discloses laminates consisting of at least two glass and/or plastic plates which are bonded together via an intermediate layer consisting of a self-hardening tin-catalyzed two-component polyurethane casting resin based on, at least, trifunctional polyalkylenes, polyethers and cycloaliphatic diisocyanates.

US-PS 4 131 605 likewise discloses polyurethane casting materials which harden with the use of an organo tin catalyst and which serve to bond polycarbonate plates to silicate glass plates, the process being such that the polyurethane starting material hardens at room temperature. The polyurethane described in the patent is prepared from a cycloaliphatic diisocyanate and a polyether glycol. Here, one is dealing with a polyurethane which is prepared from only two components, the use of fewer components making

making it possible to reduce the cost of storage and also the cost of producing the starting mixture.

DE-OS 31 35 672 concerns a polyurethane system for bonding carbonate to silicate glass plates by pouring the polyurethane between the latter, the system requiring cyclic isocyanates along with a mixture of di- and trifunctional polyols as starting materials, whereby the molecular weight of the propylene oxide polyether used as the difunctional polyol is very high. It is necessary here to heat the laminate system to temperatures above room temperature in order to make satisfactory hardening possible. Such heating steps require the use of an expensive processing installation with large furnaces.

DE-OS 26 44 434 concerns polyurethane-polyureas for producing laminates, especially laminated safety glass windows, the polyurethane layer, especially by the provision of free COOH groups in the hardened polyurethane, serving to improve the adhesion of the polyurethane to the plates to be bonded. Here, as chain extenders, use is made of low molecular weight diamines. In the finished polyurethane, such diamines lead to discontinuous changes in the polyurethane's coefficient of expansion as a function of the temperature which, when thermally loading the laminated safety glass thus prepared, can lead to loosening or separation of the laminate.

DE-AS 36 60 346 discloses a polyurethane system similar to that disclosed in DE-OS 26 44 434, which likewise contains free carboxylic acid groups to obtain better adhesion to the polyurethane of the glasses to be bonded, the polyurethane system being hardened by means of low molecular weight diamines as a chain extender.

Also, polyurethanes produced in this manner yield glass plate

laminates whose properties during large temperature variations lend themselves to improvement.

State of the art photochromic coatings, which are based on polyurethane and contain at least one photochromic substance which changes its color reversibly on being irradiated with near UV or visible light, have been disclosed for certain applications. Such coatings are, for example, desired in such glass laminates as windshields which, on being irradiated, change their color or absorption spectrum. The color change is obtained by the photochemical transformation of the photochromic organic compounds present in the laminate, namely those which change their color by a cis-trans transformation, or those which change their color by the splitting of a bond, as a result of which the coloration effect must be reversible. In the case of laminated glasses and in other applications of polyurethane coated glasses, such as the glasses used for spectacle lenses, especially for expensive protective glasses, it has been found meaningful to embed the photochromic substances within the polymer layers themselves. Thus, for example, DD-PS 116 520 recommends the introduction of o-nitro-benzyl compounds into polyurethane which serves as a host polymer. Here, it seems favorable for a polymer matrix to give rise to a lasting and intensive photochromic effect in incorporated o-nitrobenzyl compounds, whereby also a partial immobilization of the photochromic substance is proposed, in order, apparently, to prevent radicals produced by the photons from diffusing away. On the other hand, it is also necessary that the photochromic substance is not completely immobilized because thereby, steric changes in the molecule, which are responsible for the color change, are suppressed, and the color change is delayed or suppressed thereby corresponding to the restriction of the conformation transformation.

In a similar manner, EP-A 2 141 407 proposes that the polychromic substances described therein should be incorporated into polymers as well as in polyurethane in which they display their photochromic effect.

Until now, very high value has been placed on the photochromic substance itself. It has been found, however, that the matrix-forming host substance, in which is contained the photochromic compound, is also of importance. Until now, as far as the state of the art is concerned, no choice has been made from among the different polyurethanes.

One of the tasks of the invention is to create a casting resin system which is polyurethane-based, and that the layers adhering to glass have better properties and a longer life span. In particular, the casting resin should ensure good adhesion in the event of temperature variations.

The task was accomplished by the discovery of a polyurethane-based casting material for bonding glass plates, the said casting material being obtained by reacting a combination consisting of:

- 50 to 65 % by weight of a difunctional polyether diol with a molecular weight of 300 to 1200;

- 5 to 20 % by weight of a trifunctional polyester polyol with a molecular weight of 300 to 700;

whereby the di- to trifunctional polyols ratio lies between 2:1 and 5:1, and

- 2 to 28 % by weight of a urea adduct of a diisocyanate whose main component corresponds to the general formula $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R}'\text{-NCO}$, whereby R and R' can be the same or different and can be a straight chain, branched, cyclic or aromatic hydrocarbon radical with 2 to 18 atoms of carbon, along with

- 2 to 28 % by weight of a diisocyanate chosen from the group which

consists of diisocyanates having the general formula OCN-R-NCO , whereby R can be a straight chain, branched, cyclic or aromatic hydrocarbon radical with 2 to 18 atoms of carbon, whereby the ratio of the urea adduct to the diisocyanate can vary between 1:0.2 and 0.2 and 1, and whereby the sum of the weights per cent numbers always yields 100; the said reaction being effected with the aid of a catalyst and whereby the casting material can contain, in addition, 0.01 to about 5 % by weight of additives such as anti-oxidation agents, UV-stabilizers and flame-retarding agents.

In carrying out the process it is advantageous for the radicals R and R' of the diisocyanate, or of the urea adduct of the diisocyanate also, whereby these can be the same or different - to be chosen from the group of hydrocarbon radicals with 4 to 12 C atoms.

Preferred is the diisocyanate which can also be the starting substance for the urea adduct, a linear diisocyanate chosen from the group consisting of 2,4,4-trimethylhexamethylene-1,6-diisocyanate, methylcyclohexane diisocyanate, methylene-dicyclohexane-4,4'-diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, (3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate) and diphenylmethane diisocyanate.

Preferred as a polyether diol is one with a molecular weight of 400 to 800, and more especially preferred, is one of 610 to 690.

The divalent polyether polyol is preferably one which is based on polybutane diol or polypropylene oxide with a molecular weight of 300 to 1200, preferably 400 to 800 and, most preferred, 610 to 690.

In the starting mixture of the polyurethane, use is preferably made of 55 to 60 % by weight of polyetherpolyol.

Favorable as a trifunctional polyester polyol is one with a molecular weight of 400 to 600, and preferably one with a molecular weight of 520 to 560.

Further, favorable as a trifunctional polyol is a trivalent polyester polyol which is based on polycaprolactone and with a molecular weight of about $540 + 40$.

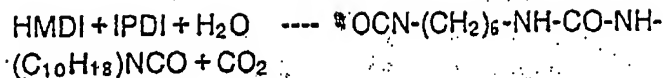
The trifunctional polyols are preferably employed in amounts up to 8 to 15 % by weight, preferably up to 9 to 13 % by weight of the starting mixture.

The diisocyanate can be isophorone diisocyanate (3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate) with a molecular weight of 222.

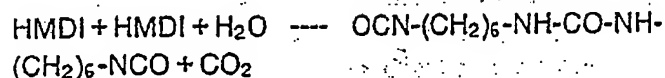
Here, among urea adducts are also understood adducts which are the reaction product mixtures of addition reactions, as, for example, of the above-mentioned linear diisocyanates having the general formula OCN-R-CNO , where R can be a hydrocarbon radical with 2 to 18 C atoms, understood with water to at least one urea group with the general formula $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R}'\text{-NCO}$ (dimer) or also $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R}'\text{NH-CO-NH-R}''\text{-NCO}$ (trimer) or also $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R}'\text{-NH-CO-NH-R}''\text{-NH-CO-R}'''\text{-NCO}$, where the radicals R stem from the diisocyanates used for the addition reaction and the alkyl groups can be the same or different. Based on the equilibrium position, these adducts always contain unpolymerized mono-diisocyanates as well as trimers etc.

Among others, preferred starting compounds for these urea adducts used as prepolymers for the production of polyurethane are IPDI (isophorone-diisocyanate), HMDI (hexamethylene diisocyanate), MDI (diphenylmethane diisocyanate) or the like which, with water, form the urea adducts in a polymerization reaction in which carbon dioxide is liberated.

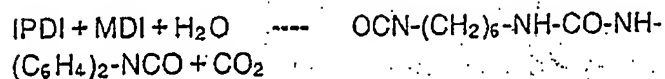
A typical reaction is:



or also



or



etc, where these urea adducts preferably have a mean molecular weight of 200 to 600, preferably 300 to 500 and it has to be determined in practice that, with products obtainable in this polymerization reaction as "urea adducts", an equilibrium sets in between the mono-, di- and trimers of the starting materials in the urea adducts, whereby the dimers indeed predominate, but where other associated members of the polymerization reaction equilibrium are nevertheless always present, namely the tri- and monomers, but to a much lesser extent.

For this reason, with such adducts, "average molecular weights" are always given, the said averages being based on the molecular weights of the poly- and monomers present in the mixture. The urea adduct of the isocyanate is preferably a urea adduct of isophorone diisocyanate whose main component is $\text{OCN}(\text{C}_{10}\text{H}_{18})\text{NHCONH}(\text{C}_{10}\text{H}_{18})\text{NCO}$.

For specific applications of photochromic glasses as, for example, for the production of layers between or on glass plates, such as laminated glass windows with panes of silicate glass, or silicate glass panes with polycarbonate panes, or coatings on glasses such as spectacle lenses or

in the production of windows for terrain vehicles, aircraft and water-borne vessels, it is favorable when the casting material contains between 0.001 and 25 % by weight of photochromic substances, calculated on the total amount.

As a result of the polyurethane matrix of the invention, it is possible to obtain a considerably faster coloring and decoloring behavior by comparison with common polyurethane matrices which, due to their rigid configuration, prevent any movement of the color molecules.

Suitable photochromic substances are chosen from the class containing substituted 1,3,5,-hexatrienes; substituted 1,3-cyclohexadienes; substituted spirooxazines; substituted spiro(1,8a)dihydroindolizines.

Further, the casting material of the invention can contain common additives chosen from one or more types of polymerization, preferably from the group of organo metal compounds such as, for example, organo-tin compounds; anti-oxidation agents, preferably phenolic antioxidants; UV-absorption agents such as triazoles, as well as well-known flame retardants such as halogen-containing compounds and chlorine-containing phosphates.

An especially preferred use of the casting material is in the production of layers between or on glass plates, as with laminated glass windows with silicate glass plates or silicate glass plates with polycarbonate plates, or also layers on glasses, such as spectacle lenses or windshields, which can also contain photochromic material. A suitable use for the casting material of the invention is for bonding glass plates on to cathode ray tubes such as television tubes which normally would have at least one front window.

A typical usage of the casting material of the invention is in the production of laminated windows with silicate glass plates and polycarbonate glass plates. The laminate produced will have a thickness of about 12 to

40 mm with silicate- and polycarbonate plates of a thickness ranging from 2 to 14 mm, bonded together with a polyurethane casting material layer of thickness 1 to 3 mm.

The process of the invention for producing a laminated window with silicate- and polycarbonate glass plates is such that the two plates to be bonded are spaced a uniform distance apart, after which the casting material is poured in between the plates, and the laminate, thus produced, is allowed to stand at room temperature.

In this way, by allowing the polyurethane of the invention to stand for a period of 3 hours so that it hardens to a transportable state, one obtains a temperature stress-free bond between the polycarbonate and glass plates, so that, in this way, only slight shearing forces are exerted on the polyurethane at room temperature. In this way it is possible to prevent edge-crack formation (stress-cracking over the edges) and also crack formation in the polycarbonate plate as the result of shear stresses caused by temperature changes.

By comparison with the systems which harden at an elevated temperature in the production of laminated glass windows, the system of the invention requires a very much smaller consumption of energy. Thus, in accordance with the invention, hardening to transportability can be effected at room temperature in about 3 hours, while final hardening, namely final polymerization of the polyurethanesystem takes place in about 4 weeks. As a result, one can dispense with the expensive furnaces or heat treatment installations required for bonding with thermally activated polyurethane foils.

Further, the polyurethane of the invention has the advantageous property of retaining its physical properties over a very large temperature

range, i.e. no softening of the polyurethane takes place up to its melting and decomposition points of 220 to 250 °C. As a result, the fracture-checking and impact strength properties of the glass are practically retained over the entire temperature range.

The urea derivatives used in accordance with the invention in the starting mixture ensure that softening of the material first takes place at a relatively high temperature.

Thus, the mechanical properties of the glass composite are not determined by the (temperature-dependent) crystal structure of the polyurethane but by its degree of cross-linking.

Advantageously, with a casting material of this type, at least one photochromic substance is introduced as an additive. Because, in accordance with the invention, a preferred polyurethane group which does not contain a chain extender is chosen from the extensive materials group of possible polyurethanes and thus displays physical properties other than those of previously known polyurethane coatings for glass, the said group being especially flexible and containing few quasi-crystalline regions, a matrix is made available which, as unsegmented polyurethane, endows the photochromic material, or mixture of photochromic materials embedded in it, with an enhanced mobility in the matrix, or the said matrix is less crystalline and thereby also makes possible a faster response time for the photochromic compound due to the fact that the color change takes place simultaneously with a steric-geometrical change in the colorant's molecule. This response time is, for example, of importance for applications such as photochromic windshields or photochromic protective eyeglasses, sports glasses and the like, in which a fast clear/dark change can take place.

Photochromic compounds which are especially suitable for use in the casting resin of the invention are well-known to those skilled in the art and include, among other things: substituted 1,3,5-hexatriene; substituted 1,3-cyclohexadiene; substituted spirooxazine; substituted spiro-(1,8a)di-hydroindolizine. Use can be made, however, of other photochromic substances such as are disclosed in DD-116520, or the EP-A-O 141 407, the Japan Kokai Tokio Koho JP 59 135 152. Use may also be made of heliochromium, chromene, spirooxazine, etc.

Due to the fact that, in accordance with the invention, unsegmented polyurethane was found, in a surprising manner, to make fast color reactions possible, an improved response time is now possible for photochromic laminated glasses which contain the polyurethane adhesive.

In this connection it should be stated that the polyurethane of the invention does not contain any chain extenders and thus does not contain multivalent alcohols or amines with a molecular weight of less than 100, such as ethylene glycol, propylene glycol, butane diol, hexane diol or corresponding amines. With common polyurethanes these chain extenders form a so-called hard segment with the isocyanate components, and thus microcrystalline structures which endow the polyurethane with a higher mechanical strength and the individual chains with a lower internal mobility.

However, a certain amount of mobility is required for the majority of photochromic substances since a molecule which is as colorless as possible in the normal state is to be converted into a colored molecule by the absorption of light. This requires relatively free movement of the color-giving substance. Clearly, a color molecule which is embedded in a rigid, microcrystalline matrix and whose mobility is consequently very restricted

will be transformed appreciably more slowly than a molecule which is present in a soft segment. Consequently, polyurethanes which contain a hard segment are colored more slowly by UV light and, naturally, correspondingly also decolorize more slowly. This reaction time for the colored/colorless cycle is an important criterion for the powered vehicle sector. Thus, for example, a deeply colored photochromic glass laminate can remain far too opaque when a sudden change takes place in the brightness of the surroundings, as when entering a tunnel or an underpass. As a consequence, the driver of such a vehicle could cease to have visual contact with the outside. Similar effects can arise, if not so well-marked, with light to medium cloudiness. With direct sunlight, the glass laminate colors slowly and also decolorizes very slowly with the lower brightness when the sun is covered. In such cases, unsegmented polyurethanes have the advantage of a much higher reactivity and are much better suited as a carrier matrix for photochromic colorants.

Advantageously, for such cases, the photochromic substance or substance mixture is present in the amount of 0.001 to 25 % by weight of the polyurethane.

In accordance with the invention, when bonding the individual components of a laminated window consisting of silicate- and polycarbonate glass plates, the two plates to be bonded are spaced a certain distance apart; the casting material of the invention is poured in between the said plates after which the composite is allowed to stand at room temperature.

Due to the fact that the polyurethane of the invention hardens to a transportable state in a period of 3 hours, a temperature stress-free bond is obtained between the polycarbonate and silicate glass plates, as a result of which only very small shear forces are exerted on the polyurethane at room

temperature. Consequently, any formation of edge cracks (stress-cracking at the edges) and also crack formation in the polycarbonate plate as a result of shear stresses in the latter caused by temperature changes is obviated.

In the production of the laminated glass windows, the consumption of energy is much less than that required for systems which harden at a higher temperature. In accordance with the invention, hardening to transportability at room temperature takes 3 hours, with a final hardening, or final polymerization of the polyurethane system which takes place in about 4 weeks. As a result, it is possible to dispense with costly furnaces or heat treatment installations for effecting the adhesion with thermally activated polyurethane foils. Further, the polyurethane of the invention has the advantageous property of retaining its physical characteristics over a very large temperature range i.e. up to its melting- and decomposition point of 220 to 250 °C no softening of the polyurethane takes place and the break-inhibiting or impact strength properties of the glass are retained practically over the entire temperature range.

The urea derivatives used in the starting materials in accordance with the invention ensure that softening of the material only takes place at relatively high temperatures.

As a result, color changes of the phototropic substances in the polyurethane are quite uniform over a large temperature range.

A further advantage of the system of the invention is the low viscosity of the starting mixture. This makes it easy for the polyurethane starting mixture to be rapidly poured between the plates without the formation of bubbles, thereby facilitating the process.

The mechanical properties of the the glass laminate are not, in

in this case, determined by the (temperature-dependent) crystal structure of the polyurethane, but by the extent of the cross-linking.

The following presents a detailed description of the invention on the basis of a number of practical examples.

Example 1

Production of a laminated glass window.

Mixed at room temperature under vacuum with 0.05 g of tin dioctoate are 57.1 g of divalent polyether polyol with a mean molecular weight of 650 g/mole based on polybutane diol (sold under the name Terathane by the DuPont company) along with 10.5 g of a trivalent polyester polyol with a mean molecular weight of 540 g/mole based on polycaprolactone (sold under the name Thone 305 by United Carbide or Placel 305 by the Daicel company) and 24.6 g of a solution of a linear urea adduct of isophorone diisocyanate in isophorone diisocyanate with a mean molecular weight of 350 g/mole (isophorone diisocyanate fraction in the solution is about 30 %) (obtainable from the Huls Chemie company with the symbol 2921) as well as 7.8 g of isophorone diisocyanate with a molecular weight of 222 g/mole. The resulting mixture is immediately poured-in between a 10 cm x 10 cm silicate glass plate of thickness 4 mm and a 10 cm x 10 cm polycarbonate plate of thickness 4 mm, the said plates being held apart parallel to each other at a distance of 1 mm, the laminate, thus formed, being allowed to lie horizontally for 3 hours. The laminate obtained was glass clear. After being allowed to harden for 3 weeks at room temperature, the laminate displayed outstanding properties.

The measured scattered light was less than 5 % and the light transmission was 90 % (DIN standard light type A). After storage with 20 cycles over 6 hrs. between the limits -40 °C and +100 °C, no detachments or

other optical defects could be seen. The polyurethane itself had a Shore hardness of 55. The elongation at room temperature was 1000 %. A differential thermal analysis revealed no phase transformations between 0 °C and 220 °C.

Example 2

Production of a laminated glass window.

Mixed together were 55 g of polyether diol with a mean molecular weight of 300, 15 g of a polyester triol with a mean molecular weight of 300, 27 g of a urea adduct of hexamethylene diisocyanate with a molecular weight of 439 g/mole along with 6.7 g of isophorone diisocyanate and 0.5 g of dibutyl tin dilaurate. The mixture was poured between a 30 cm x 30 cm polycarbonate plate of thickness 2 mm and a 30 cm x 30 cm silicate glass plate of thickness 4 mm, the said plates being held parallel at a distance apart of 2 mm. The schlieren-free laminate was held horizontally for 3 hours at room temperature.

After being in storage for 3 weeks the laminate was subjected to a shatter strength test with a 4.11 kg ball with a fall height of 9.5 m. No shattering occurred after three repeats.

Example 3

Production of a laminated glass window.

A polyurethane was prepared as in Example 1 except that instead of an adduct of isophorone diisocyanate, use was made of a urea adduct of hexamethylene diisocyanate which was a 1:1 mixture of the dimers with the trimers of hexamethylene diisocyanate, with a mean molecular weight of about 382. After hardening, the laminate was found to have a light transmission of 90 % with a scattered light fraction of less than 0.5 % (Standard light type according to DIN A). After being stored for two weeks with the temperature cycling between the limits -40 °C and +100 °C, no detaching of the polyurethane was to be observed.

Example 4

Production of a laminated glass window with reduced UV-transmission.

The polyurethane of Example 1 was repeated except that 0.25 % by weight of a triazole was added as a UV absorption agent (Tinuvin 328 by the Ciba-Geigy company). After the hardening operation the laminate had a UV-light transmission of less than 5 %.

Example 5

Production of a flame-retarding laminated glass window.

A polyurethane in accordance with Example 1 was formulated except that 2 % by weight of a chlorine-containing phosphate was added (Disflamoll TCA by the Bayer AG company). When hardened, the laminate had a light transmission of 90 %. After being ignited with an open flame, such laminates were self-quenching.

Example 6

Production of a laminated glass window.

Mixed together were 55 g of polyether diol with a mean molecular weight of 100 g/mole, 15 g of a polyester triol with a mean molecular weight of 300, 27 g of a urea adduct of hexamethylene diisocyanate with a mean molecular weight of 439 g/mole, 6.7 g of isophorone diisocyanate and 0.5 g of dibutyl tin dilaurate. The product was poured between a 30 cm x 30 cm 2 mm thick polycarbonate plate and a 30 cm x 30 cm 4 mm thick silicate glass plate held parallel at a distance of 2 mm. The schlieren-free laminate was stored in a horizontal position for 3 hours at room temperature.

Example 7

Production of a laminated glass window.

A polyurethane as in Example 6 was prepared except that in place

of a urea adduct of isophorone diisocyanate use was made of the same urea adduct of hexamethylene diisocyanate as in Example 3. The laminate, after hardening, had a light transmission of 90 % and a scattered light fraction of less than 0.5 % (standard light type A after DIN). After being stored for two weeks with the temperature cycling between the limits -40 °C and +100 °C, there was no detachment of the polyurethane.

Example 8

Production of a laminated glass window.

Mixed together were 55 g of polyether diol with a mean molecular weight of 1000 g/mole, 15 g of a polyester triol with a mean molecular weight of 300 g/mole, 27 g of a urea adduct of hexamethylene diisocyanate with the general formula $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ and a mean molecular weight of 310 g/mole, 6.7 g of isophorone diisocyanate and 0.5 g of dibutyl tin dilaurate. The mixture was poured between a 30 cm x 30 cm 2 mm thick polycarbonate plate and a parallel 30 cm x 30 cm 4 mm thick silicate glass plate held at a distance of 2 mm. The schlieren-free laminate was held for 3 hours in a horizontal position at room temperature.

Example 9

Production of a photochromic laminated glass window.

A mixture was prepared consisting of 57.1 g of a divalent polyether polyol with a mean molecular weight of 650 g/mole based on polybutane diol (obtained under the name Terathane 650 from the DuPont company) along with 10.5 g of a trivalent polyester polyol with a mean molecular weight of 540 g/mole and based on polycaprolactone (sold under the name Thone 305 by the United Carbide company or as Placcel 305 by the Daicel company), along with 24.6 g of a linear urea adduct with a mean molecular weight of 350 g/mole

and based on isophorone diisocyanate (obtainable from the Huls company under the symbol H 2921) as a 70 % solution of the urea adduct $\text{OCN}-(\text{C}_{10}\text{H}_{18})-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{C}_{10}\text{H}_{18})-\text{NCO}$ in isophorone cyanate, along with 7.8 g of isophorone diisocyanate having the molecular weight 222 g/mole with 10 % by weight of a substituted cyclohexadiene (Aberochrom 540) and with 0.5 g of tin dioctoate, the mixing being carried out under vacuum at room temperature. The resulting mixture was immediately poured between a 10 cm x 10 cm silicate glass plate of thickness 4 mm and a 10 cm x 10 cm polycarbonate plate of thickness 2 mm, the plates being held parallel to each other at a distance apart of 1 mm, after which the laminate, thus formed, was allowed to lie in a horizontal position for 3 hours. The resulting laminate was glass clear. After hardening at room temperature for 3 weeks, the laminate had outstanding coloring and decolorizing properties.

No detaching or other optical defects could be found in the laminate after it had been subjected over a period of 6 hours to 20 temperature cycles between the limits $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. The polyurethane itself had a Shore hardness of 55. The elongation at room temperature was more than 1000 %. A differential thermal analysis investigation showed no phase transformations between $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Coloration of the laminate on being irradiated with a 300 W UV lamp at a distance of 0.1 m was effected within about 5 seconds, decolorization after 20 seconds. The coloration cycle remained constant over 100 000 decolorizings/irradiations.

Example 10

Production of a photochromic laminated glass window.

Mixed together were 55 g of polyether diol with a mean molecular weight of 300 g/mole, 15 g of a polyester triol with a mean molecular weight

of 300 g/mole, along with 27 g of a urea adduct of hexamethylene diisocyanate with a mean molecular weight of 439 g/mole such as was already used in Example 3, along with 6.7 g of isophorone diisocyanate with 0.5 g of dibutyl tin dilaurate as well as 15 % by weight of a photochrome substituted 1,3,5-hexatriene (aberochrom 540-999), the said mixture being poured-in between a 30 cm x 30 cm 2 mm thick polycarbonate plate and a 30 cm x 30 cm 4 mm thick silicate glass plate held parallel at a distance of 2 mm. The schlieren-free laminate was held horizontally for three hours at room temperature.

After being stored for four weeks, the laminate was subjected to a shatter test using a 4.11 kg ball dropped from a height of 9.5 m. No puncture occurred after three repeats. In addition, as in Example 8, the laminate was subjected to UV irradiation and was found to darken very rapidly. On terminating the irradiation, complete clarification set in very rapidly. This cycle was constant and reversible over 100 000 irradiation cycles.

Example 11

Production of a photochromic laminated glass window.

A polyurethane in accordance with Example 1 was formulated except that, in place of a urea adduct of isophorone diisocyanate, use was made of a urea adduct of hexamethylene diisocyanate as in Example 3. As a photochromic substance use was made of 0.10 % by weight of a substituted spirooxazine. After hardening, the laminate displayed good coloration characteristics when irradiated with UV-A light. After being stored for two weeks with temperature cycling between the limits -40 °C and +100 °C, no separation of the polyurethane could be observed. Likewise, irradiation with a 300 watt UV lamp at a distance of 0.1 m induced complete coloration within 5 seconds, while complete decolorization was to be observed within 20 seconds of turning-off the radiation.

Example 12

Production of a photochromic laminated plastics window

A 0.2 mm thick layer of polycarbonate was bonded to another polycarbonate plate of the same thickness via a 0.5 mm thick casting resin layer containing 0.15 % by weight of a substituted spiro-(1,8a)dihydro-indolizine. From this, a plastics sports glasses was produced in known manner. This material was extremely light and had a very high rupture strength. It responded rapidly to light-darkness differences.

* * * * *

Patent Claims

We claim:

1. A polyurethane-based casting material for bonding glass plates, characterized by reacting a combination consisting of:

— 50 to 65 % by weight of a difunctional polyether diol with a molecular weight of 300 to 1200;

-- 5 to 20 % by weight of a trifunctional polyester polyol with a molecular weight of 300 to 700;

whereby the di- to trifunctional polyols ratio lies between 2:1 and 5:1; and

-- 2 to 28 % by weight of a urea adduct of a diisocyanate whose main component corresponds to the general formula $\text{OCN-R-NH-CO-NH-R'-NCO}$, whereby R and R' can be the same or different and can be a straight chain, branched, cyclic or aromatic hydrocarbon radical with 2 to 18 atoms of carbon, along with

-- 2 to 28 % by weight of a diisocyanate chosen from the group which consists of diisocyanates having the general formula OCN-R-NCO , whereby R

can be a straight chain, branched, cyclic or aromatic hydrocarbon radical with 2 to 18 atoms of carbon,

whereby the ratio of the urea adduct to the diisocyanate can vary between 1:0.2 and 0.2 and 1, and whereby the sum of the weights per cent numbers always yields 100; the said reaction being effected with the aid of a catalyst and whereby the casting material can contain, in addition, 0.01 to about 5 % by weight of additives such as anti-oxidation agents, UV-stabilizers and flame-retarding agents.

2. A casting material in accordance with Claim 1, characterized in that the radicals R and R' of the diisocyanate, and also of the adduct of the diisocyanate, can be the same or different, and are chosen from the group of hydrocarbon radicals with 4 to 12 C-atoms.

3. A casting material in accordance with Claims 1 or 2, characterized in that the diisocyanate, which can also be the starting substance for the urea adduct, is chosen from the group consisting of 2,4,4-trimethylhexamethylene-1,6-diisocyanate, methylcyclohexane diisocyanate, methylenedicyclohexane-4,4-diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate (3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate) and diphenylmethane diisocyanate.

4. A polyurethane-based casting material in accordance with one of the preceeding claims, characterized in that the polyether diol has a molecular weight of 400 to 800 and preferably of 610 to 690.

5. A casting material in accordance with one of the preceeding claims, characterized in that the diol is a divalent polyether polyol which is based on a polybutane diol or polypropylene oxide with a molecular weight

of 300 to 1200, preferably 400 to 800 and, most preferably, 610 to 690.

6. A casting material in accordance with one of the preceeding claims, characterized in that use is made of 55 to 60 % by weight of polyether polyol in the starting material.

7. A casting material in accordance with one of the preceeding claims, characterized in that the trifunctional polyester polyol has a molecular weight of 400 to 600, preferably from 520 to 560.

8. A casting resin in accordance with one of the preceeding claims, characterized in that the trifunctional polyester polyol consists of a polycaprolactone-based polyester polyol with a molecular weight of about 540 \pm 40.

9. A casting material in accordance with one of the preceeding claims, characterized in that use is made of 8 to 15 % by weight, preferably 9 to 13 % by weight, of a trifunctional polyester polyol.

10. A casting material in accordance with one of the preceeding claims, characterized in that the material contains between 0.001 and 25 % by weight of photochromic substances, computed on the total amount.

11. A casting material in accordance with Claim 8, characterized in that the phototropic substance is chosen from the class of substituted 1,3,5-hexatrienes; substituted spirooxazines; substituted spiro(1,8a)-dihydroindolizines.

12. A casting material in accordance with one of the preceeding claims, characterized in that the additives to the casting material are chosen from one or more polymerization types, preferably from the group of organometal compounds such as tin-organometal compounds; antioxidation agents, preferably phenolic antioxidants; UV absorption agents such as triazoles, as well as

known halogen-containing flame-retarding agents, such as chlorine-containing phosphates.

13. The use of the casting material made in accordance with one of the preceeding claims for the production of layers between or on glass plates, such as laminated glass windows consisting of silicate glass plates or of silicate glass plates and polycarbonate plates, or of layers on glasses such as spectacle lenses or on windows for terrain vehicles, aircraft or water-borne vessels.